

ADMIXTURE FOR CEMENT

Publication number: JP6298555

Publication date: 1994-10-25

Inventor: HONDA SUSUMU; HARA TADASHI; KINOSHITA SEIGO

Applicant: NIPPON OILS & FATS CO LTD

Classification:

- international: C04B24/26; C04B24/32; C04B24/00; (IPC1-7): C04B24/26

- european: C04B24/26R

Application number: JP19930108902 19930412

Priority number(s): JP19930108902 19930412

Report a data error here

Abstract of JP6298555

PURPOSE: To improve slump loss preventing properties, water reducing properties and workability, comprising a reaction product of a specific copolymer and a hydroxyl group-containing polyoxyalkylene derivative. **CONSTITUTION:** A polyoxyalkylene derivative of formula I (AO is 2-4C oxyalkylene and its 50-100mol% is oxyethylene; R is 1-4C alkyl; (n) is 4-150) is copolymerized with maleic anhydride in the molar ratio of 1-0.5-1:2 by using a peroxide-based polymerization initiator or an azo-based radical initiator and optionally another radically polymerizable component such as styrene to give (A) a copolymer, which is reacted under heating with (B) a polyoxyalkylene derivative of formula II (Z is residue of a compound containing 2-8 hydroxyl groups; A<2>O is 2-4C oxyalkylene; (m) is 0-300; (k) is 2-8) in the ratio of 0.01-0.3 equivalent of hydroxyl group of the component B based on 1 equivalent of acid anhydride group derived from maleic anhydride of the component A in the presence of an alkali, an amine or an acid as a catalyst or in the absence of the catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298555

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26	B			
	H			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-108902

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 本多 進

東京都大田区南雪谷4-7-9

(72)発明者 原 匡

千葉県市川市北方3-23-28

(72)発明者 木下 誠吾

東京都足立区江北2-2-8-102

(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 セメント用添加剤

(57)【要約】

【構成】(A)成分(イ)一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$

$(\text{AO})_n\text{R}$ で示されるポリオキシアルキレン誘導体と

(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と

(B)成分一般式 $\text{Z}[\text{O}(\text{A}^2\text{O})_m\text{H}]_k$ (Zは多価アルコ

ール残基)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と

を、(A)成分の無水マレイン酸由来の酸無水物基1当

量に対して(B)成分の水酸基0.01~0.3当量とな

るような比率で結合している反応物を有効成分とするセ

メント用添加剤。

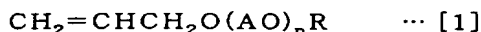
【目的】本発明の目的はスランプロス防止効果に優れ、

減水性が大きく、かつ使用に際し作業性の良いセメント

用の添加剤を提供することにある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分 (イ) 一般式 [1]



(ただし、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50～100モル%はオキシエチレン基、Rは炭素数1～4のアルキル基、 $n=4\sim 150$ である)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と (B) 成分一般式 [2]



(ただし、Zは2～8個の水酸基含有化合物の残基、 A^2O は炭素数2～4のオキシアルキレン基、 m は0～300、 k は2～8である)で示されるポリオキシアルキレン誘導体とを、(A)成分の無水マレイン酸由来の酸無水物基1当量に対して (B)成分の水酸基0.01～0.3当量となるような比率で結合している反応物を有効成分とするセメント用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセメント用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンクリート等、セメント配合物の添加剤として、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、リグニンスルホン酸塩等が減水剤として用いられている。近年、コンクリートには高強度の要求が高まり、コンクリート組成物中の水の量を少なくする必要性が出てきた。上記添加剤はコンクリート組成物中の水の量を少なくする効果はあるが、経時的に起こるコンクリート組成物の流動性の低下、すなわち、スランブロスを防ぐことはできなかった。このスランブロスを防止するために、種々の提案がなされている。特開昭60-16851号公報には、粉体状のオレフィン・無水マレイン酸共重合体とナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物等の減水剤との配合物が提案されているが、分離が起きやすく、不均一となる問題点がある。特開昭59-162162号公報には、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物塩またはメラミンスルホン酸ホルマリン縮合物塩とアリールアルコールアルキレンオキシド付加物-不飽和ジカルボン酸共重合体との併用がスランブロスの防止に有効であることが開示されているが、必ずしも十分ではない。特開昭63-285140号公報には、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルと無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩が提案されているが、この場合もスランブロスの防止の面で必ずしも十分でない。特開平2-163108号公報には、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルとマレイン酸エステルとの共重合体が提案されている。しかしながらエステルを形成するアルコールが、2官能以上の場合

水に不溶あるいは難溶で使いにくく、1官能の場合は凝結時間が長くなるといった問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のスランブロスの防止は、コンクリート業界の大きな関心事であり、早期の解決が望まれていた。本発明の目的はスランブロス防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際し作業性の良いセメント用の添加剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の好ましい性質を有するセメント用添加剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の成分を特定の割合で反応させたエステル化反応物が本発明の目的に適合し得るものであることを見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)成分 (イ) 一般式 [1]



(ただし、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50～100モル%はオキシエチレン基、Rは炭素数1～4のアルキル基、 $n=4\sim 150$ である)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と (B) 成分一般式 [2]



(ただし、Zは2～8個の水酸基含有化合物の残基、 A^2O は炭素数2～4のオキシアルキレン基、 m は0～300、 k は2～8である)で示されるポリオキシアルキレン誘導体とを、(A)成分の無水マレイン酸由来の酸無水物基1当量に対して (B)成分の水酸基0.01～0.3当量となるような比率で結合している反応物を有効成分とするセメント用添加剤を提供するものである。

【0005】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明セメント用添加剤は、上記 (A) 成分共重合体と (B) 成分の特殊ポリオキシアルキレン誘導体を特定の割合で反応させたものである。本発明 (A) 成分の一般式

[1] のAOで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基があげられ、その50～100モル%はオキシエチレン基である。オキシエチレン基が50モル%未満の場合は、水溶性が不十分のため高い減水性を得ることができない。一般式 [1] のRで示される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基があげられる。一般式 [1] の n は4～150であり、4未満の場合は凝結が遅くなり、150より大きいと粘度が高くなるために、製造が困難となる。

【0006】 本発明 (B) 成分の一般式 [2] のZを残基とする2～8個の水酸基をもつ化合物としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどの多価フェノー

ル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチルローブプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリトール、ソルビトール、ソルビタンなどの多価アルコール、キシロール、グリコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、シュクロースなどの糖類、さらにそれらの部分エーテル化物や部分エステル化物等があげられる。一般式〔2〕の A^2O で示される炭素数2~4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基があげられる。一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との共重合物は、一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸とを過酸化化合物系重合開始剤あるいはアゾ系ラジカル開始剤を用いて共重合させることにより、容易に得ることができる。その際、スチレン、 α -オレフィン、酢酸ビニル等の他のラジカル共重合可能な成分を混合して共重合させても良い。一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との比率はモル比で1:0.5~1:2であるが、より好ましくは1:0.9~1:1.2である。本発明に用いる(A)成分の一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との共重合物と(B)成分の一般式〔2〕の化合物との比率は共重合物の無水マレイン酸由来の酸無水物基1当量に対し一般式〔2〕の化合物の水酸基0.01~0.3当量となるような比率である。一般式〔2〕の化合物の比率が0.3当量より大きいと水溶性が失われ、0.01当量より小さいと添加剤としてスランブロス防止効果が小さく好ましくない。一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との共重合物と一般式〔2〕の化合物との反応物は部分的なエステル化物であり、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート等のアルカリ類あるいはアミン類、パラトルエンスルホン酸などの酸類等を触媒として反応させることにより、容易に製造することができる。また、無触媒で加熱することによっても得ることができる。

【0007】本発明の添加剤は、上記製造方法に代えて、(A)成分の共重合反応とエステル化反応を同時に行う方法、例えば、①一般式〔1〕の化合物と②一般式〔2〕の化合物のマレイン酸エステル及び③無水マレイン酸、マレイン酸の1種または2種との反応によっても得ることができる。この場合は、共重合反応及びエステル交換反応が同時に進行して、本発明の添加剤を前記製造方法と同様に製造することができる。本発明の添加剤の使用量はセメントに対して0.01~3重量%、好ましくは0.04~1重量%である。本発明の添加剤は、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリカルボン酸系化合物等の添加剤、あるいは消泡剤、空気連行剤、防錆剤、凝結促進剤、凝結遅延剤等と併用しても良い。ポリカルボン酸系化合物としては、一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との共重合物、ポリオキシエチレンモノメチルエーテルのメタクリル酸エステルとメタクリル酸塩との共重合物、スチレンと無水マレイン酸との共重合物の塩、オレフィンと無水マレイン酸との共重合物の塩、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩等がある。本発明の添加剤は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ類、アミン類等を添加しても良い。

【0008】

【実施例】

製造例1~13

第1表に本発明(A)成分の一般式〔1〕の化合物と無水マレイン酸との共重合物を示す。その共重合物と第2表に示した一般式〔2〕の化合物とを、第2表に示した重量%の比率で、攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、還流管の付いた四つ口フラスコに仕込んだ。さらに共重合物の0.1重量%のナトリウムメチラートを加え100℃、3時間反応させた。得られた反応物の重量平均分子量を第2表に示す。

【0009】

【表1】

第1表

共重合 物名	一般式 [1] の化合物	(モル)	無水マレイン酸 (モル)	他の単量体 (モル)	重量平均 分子量
A	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	-	18,000
B	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	-	20,000
C	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{110}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	-	30,000
D	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}\}\text{C}_4\text{H}_9$ ¹⁾	(1.0)	1.0	-	24,000
E	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\}\text{C}_4\text{H}_9$ ^{1) 2)}	(1.0)	1.0	-	22,000
F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	-	23,000
G	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(0.9)	1.0	スチレン(0.1)	18,000

【0010】注1) { } 内がランダム状付加体であることを示す。

2) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ はオキシテトラメチレン基を示す。

【0011】

【表2】

第2表

製造例	共重合物名 (重量%)	一般式 [2] の化合物	(重量%)	重量平均 分子量	実施例又は 比較例
1	A (100)	なし	(0) [0.00]	18,000	比較例1
2	A (95.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(5.0) [0.044] ³⁾	34,000	実施例1
3	B (97.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(3.0) [0.064]	29,000	実施例2
4	B (95.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(5.0) [0.107]	38,000	実施例3
5	B (92.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(8.0) [0.172]	52,000	実施例4
6	C (96.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(4.0) [0.268]	61,000	実施例6
7	A (45.6)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{2.5}\text{H}$	(54.4) [0.49]	—	比較例7
8	A (29.6)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{2.5}\text{H}$	(70.4) [0.977]	—	比較例8
9	B (80.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.8}\text{H}$	(20.0) [0.049]	47,000	実施例5
10	D (95.0)	$\text{HO}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.8}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_1]\text{H}$ ¹⁾	(5.0) [0.099]	35,000	実施例7
11	E (95.0)	$\text{HO}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.8}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_1]\text{H}$ ¹⁾²⁾	(5.0) [0.109]	38,000	実施例8
12	F (98.0)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	(2.0) [0.175]	29,000	実施例9
13	G (98.0)	$\text{C}[\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}]_4$	(2.0) [0.026]	43,000	実施例10

【0012】注1) () 内がランダム状付加体であることを示す。

2) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ はオキシテトラメチレン基を示す。

3) [] 内は共重合物の無水マレイン酸残基1当量に対する一般式 [2] の化合物の水酸基当量を示す。

製造例14～17

製造例2で示した反応物と第3表に示す他の添加剤とを第3表で示す比率で混合し、混合物を得た。

【0013】

【表3】

第3表

製造例	第2表で示した反応物 (重量%)	他の添加物 (重量%)
14	製造例4 (30.0)	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (70.0)
15	製造例4 (30.0)	メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (70.0)
16	製造例5 (50.0)	第1表に示す共重合物A (50.0)
17	製造例4 (50.0)	第1表に示す共重合物B (50.0)

【0014】実施例1～14及び比較例1

製造例1～6、9～17および比較例1に示した反応物および混合物を用いてコンクリートによる試験を実施した。配合組成、試験条件を次に示す。

配合組成 (kg/m³)

水	166
セメント	450
砂	681
碎石	1032
添加剤	第4表に示す。
水/セメント比	36.9%

細骨材料

39.9%

上記の各成分を強制練りミキサーにとり、2分間練り混ぜたのち取り出し、混練直後のスランプおよび空気量を測定した。さらに可倒式ミキサーに移し、毎分2回転で混合し、30分後、60分後、90分後のスランプおよび空気量を測定して、この数値との比較によってスランプロスの評価した。また凝結時間、圧縮強度についても測定を行い、これらの結果を第4表に示した。

【0015】

【表4】

【0016】

第4表-1

	製造例	添加量 (対セメントwt%)	スランプ (cm)				空気量 (%)			
			混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後
1	2	0.22	18.0	19.0	19.5	18.0	4.0	4.2	4.2	4.2
2	3	0.24	18.5	19.0	19.0	18.5	4.0	4.0	4.0	4.1
3	4	0.28	18.0	19.0	19.5	18.5	4.1	4.2	4.2	4.1
4	5	0.32	17.5	19.0	20.0	19.5	3.9	4.1	4.2	4.3
5	9	0.31	17.5	18.5	19.0	18.0	4.0	4.2	4.1	4.2
6	6	0.33	18.0	20.0	20.5	19.5	4.0	3.9	4.0	3.8
7	10	0.33	18.5	18.5	18.5	18.0	4.1	4.1	4.4	4.3
8	11	0.38	18.0	18.0	17.5	17.0	4.0	4.2	4.2	4.2
9	12	0.34	18.0	18.5	19.0	18.0	3.9	4.1	4.2	4.3
10	13	0.22	17.5	19.0	20.0	19.0	4.0	4.1	4.1	4.0
11	14	0.47	18.0	18.0	17.5	17.0	4.0	4.0	3.8	3.8
12	15	0.55	18.5	17.5	17.0	16.5	4.1	4.0	4.0	3.8
13	16	0.17	18.0	19.0	18.5	17.5	4.0	3.9	3.9	3.9
14	17	0.18	18.0	18.5	18.5	17.5	3.9	4.1	4.0	3.9
1	1	0.30	18.5	17.0	16.5	15.0	4.0	3.8	3.8	3.7
2	-	0.75	18.0	15.5	12.5	11.5	4.0	3.8	3.7	3.6
3	-	0.60	17.5	16.5	14.5	12.5	4.0	4.1	3.9	4.0
4	-	0.70	18.0	16.0	13.5	12.0	3.9	4.0	3.9	3.9
5	-	0.50	18.0	18.5	18.0	17.5	4.0	4.2	4.1	4.0
6	-	-	17.5	16.5	16.0	14.5	4.1	3.9	3.9	4.0

【表5】

第4表-2

		製造例	凝結時間（時間-分）		圧縮強度（kgf/cm ² ）		
			始発	終結	3日	7日	28日
実施例	1	2	6-15	8-00	463	628	779
	2	3	5-50	7-35	469	643	800
	3	4	6-00	7-45	471	640	801
	4	5	6-05	7-50	463	630	796
	5	9	6-00	7-50	470	633	785
	6	6	5-25	7-15	475	648	790
	7	10	7-10	8-55	451	619	767
	8	11	6-55	8-40	459	628	769
	9	12	7-25	9-05	455	620	763
	10	13	6-20	8-05	477	639	799
	11	14	6-15	8-10	452	618	769
	12	15	6-25	8-10	448	620	770
	13	16	5-30	7-15	465	639	801
	14	17	5-15	7-05	472	640	791
比較例	1	1	8-30	10-10	444	640	788
	2	-	5-50	7-30	437	614	751
	3	-	9-05	10-55	419	613	755
	4	-	7-50	9-35	433	625	757
	5	-	9-50	11-55	446	637	787
	6	-	5-10	7-00	305	469	604

【0017】比較例2～6

次に示す化合物を比較例として、実施例1～14と同様の試験を行った。その結果を第4表に示す。

比較例2 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩

比較例3 ポリエチレングリコールモノアリルエーテルマレイン酸共重合体ナトリウム塩

比較例4 比較例1の化合物75%、比較例2の化合物25%の混合物

比較例5 第1表の共重合体名Aで一般式[1]の化合物とマレイン酸のポリオキシエチレンモノメチルエーテルによるモノエステル化物との共重合体

【0018】比較例6 添加剤なし

比較例6は水の量を多くしないとセメント混合物の混練ができないので、配合組成は次のように変更した。

配合組成 (kg/m³)

水	195
セメント	450
砂	652
碎石	985
水/セメント比	43.3
細骨材料	40.0

比較例7

第2表の製造例7で示したように、第1表の共重合体Aで示した一般式[1]の化合物と無水マレイン酸との共重合体45.6重量%、第2表の製造例1で示した一般式[2]の化合物54.4重量%の比率で仕込んだ他は製造例1～13と同様の反応を行った。得られた反応物は水に不溶の固体であり、通常の方法でのコンクリートによる試験を行うことができなかった。

比較例8

第2表の製造例8で示したように、第1表の共重合体Aで示した一般式[1]の化合物と無水マレイン酸との共重合体29.6重量%、第2表の製造例1で示した一般式[2]の化合物70.4重量%の比率で仕込んだ他は製造例1～13と同様の反応を行った。得られた反応物は水に不溶の固体であり、通常の方法でのコンクリートによる試験を行うことができなかった。比較例1、3、4および6は経時的にスランプ値が小さくなり、流動性が少なくなるのに対し、実施例1～14は経時的にスランプ値が小さくならず、流動性が保持されている。比較例2、5は凝結時間が長くなっている。また添加剤なしの場合は、水の量を多くしないと一定のスランプ値を得ることができず、圧縮強度が小さいのに比べ、本発明の

添加剤を使用すると水の量を少なくして一定のスランプ値を得ることができるため、圧縮強度が大きくなっている。

【0019】

【発明の効果】本発明の添加剤は共重合性のポリオキシ

アルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体と2個以上の水酸基を持つポリオキシアルキレン誘導体との部分エステル化物を有効成分とすることにより、高いスランプロス防止性、高い減水性を有し、かつ優れた作業性を有する物である。